

CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

VOLUME 19

JULY, 1941

NUMBER 7

CONTENTS

SECTION A.—PHYSICAL SCIENCES

	Page
A Direct Reading Microphotometer— <i>G. O. Langstroth, K. B. New- bound, and W. W. Brown</i> - - - - -	103

SECTION B.—CHEMICAL SCIENCES

The Effect of Dishwashing Compounds on Aluminum— <i>J. F. J. Thomas</i> - - - - -	153
Contribution à l'Étude des Semicarbazides δ -Substituées. I. Synthèse de Quelques Dérivés— <i>Roger Barré and Lucien Piché</i> - - - - -	158

NATIONAL RESEARCH COUNCIL
OTTAWA, CANADA

Publications and Subscriptions

The Canadian Journal of Research is issued monthly in four sections, as follows:

- A. Physical Sciences
- B. Chemical Sciences
- C. Botanical Sciences
- D. Zoological Sciences

For the present, Sections A and B are issued under a single cover, as also are Sections C and D, with separate pagination of the four sections, to permit separate binding, if desired.

Subscription rates, postage paid to any part of the world (effective 1 April, 1939), are as follows:

	<i>Annual</i>	<i>Single Copy</i>
A and B	\$ 2.50	\$ 0.50
C and D	2.50	0.50
Four sections, complete	4.00	—

The Canadian Journal of Research is published by the National Research Council of Canada under authority of the Chairman of the Committee of the Privy Council on Scientific and Industrial Research. All correspondence should be addressed:

National Research Council, Ottawa, Canada.

Notice to Contributors

Fifty reprints of each paper are supplied free. Additional reprints, if required, will be supplied according to a prescribed schedule of charges.

Reprinted in entirety by photo-offset.

Canadian Journal of Research

Issued by THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA

VOL. 19, SEC. A

JULY, 1941

NUMBER 7

A DIRECT READING MICROPHOTOMETER¹

By G. O. LANGSTROTH², K. B. NEWBOUND³, AND W. W. BROWN³

Abstract

A direct reading photoelectric microphotometer, designed for use in spectrographic analysis, is described.

The speed and convenience of a spectrographic method of analysis depend largely on the character of the equipment employed. The refinement of apparatus intended for such use therefore appears to be desirable. This article describes a direct reading photoelectric microphotometer that has been constructed at a relatively low cost. The instrument has the advantages of speed and convenience of operation with minimum fatigue to the operator. These qualities are attained through the arrangement of the optical system and controls, the design of the plate movement, and the method of making the observations.

1. General Design

The general features of the design may be seen from Figs. 1 and 2. The optical train is a modification of that used in most microphotometers. It is so arranged that the photographic plate, the observation screen containing the slit which admits light to the photocell, and the galvanometer scale are grouped together in a row vertically, and are in approximately the same plane with respect to the operator's eye. This grouping of the parts that must be under constant observation has been made with a view to minimizing the fatigue inherent in the continuous use of a microphotometer over an appreciable period of time. With the same aim, the various controls have been grouped in convenient positions, as indicated in the illustrations.

The galvanometer is situated below and behind the instrument. Light from its mirror is focused on a ground glass scale set into the top of an inclined drawing board and contiguous with a 9 by 10 in. glass plate also set into the board. A sheet of semilogarithmic graph paper placed on the plate with the linear scale lying along the galvanometer scale is illuminated from the back with red light. This arrangement provides excellent illumination for observing the graph co-ordinates, and minimizes the amount of scattered light

¹ Manuscript received June 2, 1941.

Contribution from the Department of Physics, the University of Manitoba, Winnipeg, Man.

² Associate Professor of Physics.

³ Holders of Bursaries under the National Research Council of Canada.

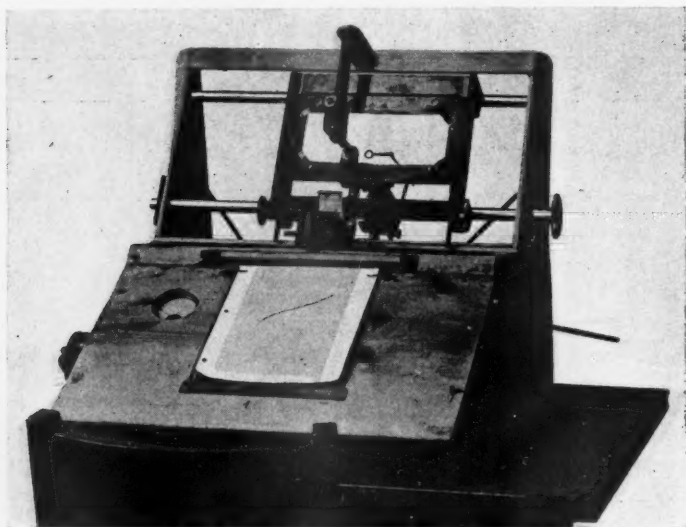


FIG. 1. *The microphotometer.*

in the microphotometer room. As will appear later, determination of relative intensities is made without reading off numerical values for the galvanometer deflections and calculating the transmission value for each spectral line.

The plate holder is of sufficient size to permit the investigation of all parts of a standard 4 by 10 in. plate without readjustment in the holder. It is mounted on friction bearings, which facilitate rapid rough adjustment lengthwise, combined with a micrometer adjustment for accurate setting on the desired spectral line. Further details are given below.

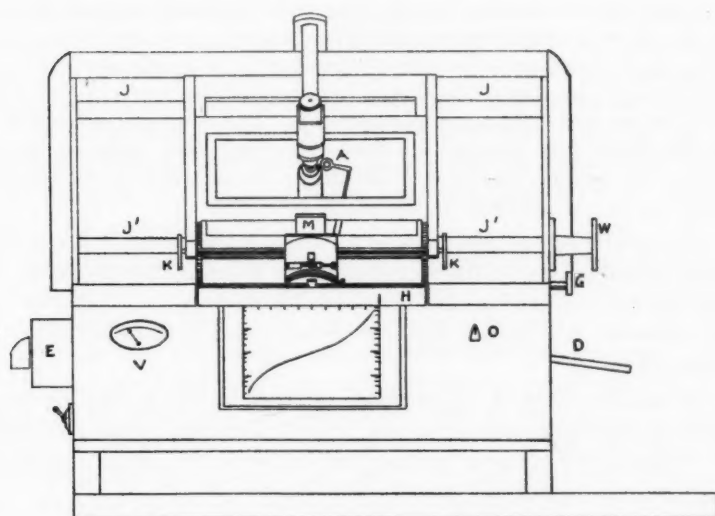
2. Details

The Mounting

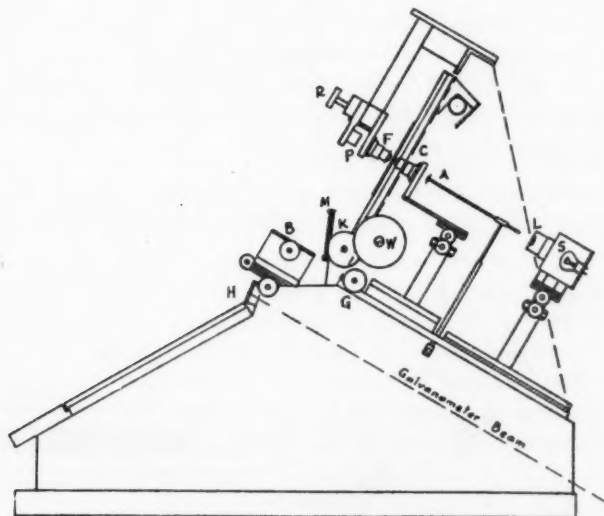
All parts of the optical system, including the photocell, are mounted on a framework of $\frac{5}{16}$ in. boiler plate. Three inch channel iron and $1\frac{1}{2}$ in. angle irons screwed respectively to the base and side plates ensure the necessary rigidity. The angle iron extending across the top of the framework is reinforced with $1\frac{1}{2}$ in. pipe. The framework is securely fastened to a cabinet of $1\frac{1}{2}$ in. maple.

The Optical System

The light source consists of a six volt 32 cp. automobile lamp operated from a storage battery. The current through it is controlled by a one ohm "Ohmite" variable resistance; the potential drop across it is indicated by the voltmeter, V (Fig. 2). The lamp housing carries a slit, behind which is fixed an $f: 3.5$, 3.5 cm. focal length lens. This unit is adjusted to form an image of the lamp filament approximately in the plane of the condensing objective. The con-



(a)



(b)

FIG. 2. Front and side elevations of the microphotometer. The symbols have the following significance. S, light source; L, lens and slit unit; A, auxiliary lens; C, condensing objective; F, focusing objective; P, reflecting prism; B, observation screen and photocell mount; M, mirror for viewing the screen; H, galvanometer scale; R, adjustment for the focusing objective; G, adjustment for the condensing objective; K, adjustment for vertical plate motion; W, adjustment for horizontal plate motion; J, J', rods on which the plate holder slides; E, rheostat controlling the lamp current; V, voltmeter connected across the lamp terminals; O, control for varying the resistance of the galvanometer circuit; D, lever control for the auxiliary lens.

densing objective forms an image of the slit on the emulsion of the photographic plate, which in turn is focused by the focusing objective on a white observation screen containing an adjustable photocell slit. Magnifications of 0.1 and 10, respectively, are used. Both objectives are achromats of 16 mm. equivalent focal length and 0.25 numerical aperture. The photometer beam is directed to the observation screen by a fixed reflecting prism mounted about 3 cm. behind the focusing objective. The image on the screen may be conveniently observed by the operator in the plane mirror *M*.

Micrometer screws are provided for the axial adjustment of the objectives. Each optical part, with the exception of the focusing objective unit, has cross and vertical movements, and the observation screen has cross and rotational movements. Adjustment of the reflecting prism is made by means of three grub screws.

An auxiliary lens, *A*, is provided. It may be swung into the photometer beam by means of the lever shown in the illustration. It permits observation of an appreciable range of the spectrum on the screen, and is used in the usual manner to obtain critical focus for the objective, *F*.

The Photocell Circuit

A Weston Photronic cell is used as a detecting unit. It is connected in series with a 2000 ohm variable resistance and a Leeds and Northrup galvanometer (sensitivity 3×10^{-9} amps per mm.; period 2.6 sec.). Under ordinary conditions the changes made in the circuit resistance during operation are not sufficiently great to affect detectably the critical damping of the instrument.

The Plate Holder and Plate Movement

The metal plate-holder, which accommodates a 4 by 10 in. plate, is fitted in ways attached to a larger rectangular frame. Vertical plate motion is

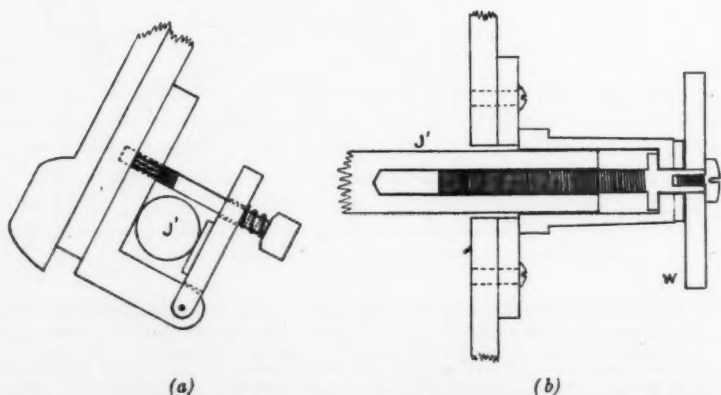


FIG. 3. (a) Detail diagram of the friction bearings of the plate holder, and (b) detail diagram of the micrometer adjustment for horizontal plate motion.

accomplished by means of a rack and pinion at each side of the plate holder. The frame is hung from the upper bearing rod *J* (Fig. 2) by means of right-angle bronze bearings, and is held against the outer surface of the lower rod by friction bearings (Fig. 3a). The lower rod may be moved endwise by means of a micrometer screw operated by a 3 in. wheel (*W*, Fig. 3b). This arrangement allows rapid manual movement of the plate holder endwise, and at the same time makes provision for fine adjustment of the motion by means of the micrometer screw.

It is essential that the emulsion of the photographic plate should remain in the focal plane of the objectives over the entire range of the plate motion. This condition was fulfilled by the following procedure. (a) The bearing rods of $\frac{3}{4}$ in. cold rolled steel shafting were adjusted accurately parallel. (b) The movable bearing rod was keyed to prevent rotational motion, thus eliminating the possibility that some eccentricity in the rod might throw the emulsion out of the focal plane of the objectives. (c) The bearings, and also the surface of the plate holder, were fitted by trial, using the critical focus of the emulsion on the observation screen as the criterion to be satisfied.

Method of Making Observations

The method used in determining relative intensities of spectral lines is a modification of that described by Langstroth and McRae (1). As previously stated, a sheet of semilogarithmic graph paper is placed with the linear scale lying along the galvanometer scale. It is adjusted so that the co-ordinate zero coincides with the galvanometer zero. The 'clear plate' deflection is adjusted to read 1.0 (10 large co-ordinate divisions) by means of the series resistance, *O* (Fig. 2). In plotting the calibration curve for the plate, the calibration marks are introduced successively into the photometer beam; a point is plotted opposite each position of the galvanometer spot at the appropriate intensity value on the logarithmic scale. On subsequent introduction of a spectral line into the beam, the relative intensity is read off directly from the curve as that value on the logarithmic scale corresponding to the point on the calibration curve opposite the position of the galvanometer spot on the linear scale. This procedure obviates the reading of numerical values for the galvanometer deflections and the calculation of transmission ratios.

3. Remarks

The microphotometer described in this article has been in constant use for the past six months, and has been found to be time saving and convenient. In addition, the method of making the observations goes far toward the avoidance of arithmetical mistakes, which sometimes occur when galvanometer deflections are recorded and transmission values calculated. The precision of measurement is comparable with that of other direct reading instruments.

Constant use has suggested that the instrument might be improved at a reasonable cost by substitution of a shorter period galvanometer. Furthermore, the micrometer wheel *W* controlling the plate motion might, with some advantage, be placed on the left-hand side of the instrument.

4. Acknowledgments

The authors are grateful to Dr. M. W. Johns of Brandon College, to Mr. R. Bird of the University workshop, and to Mr. R. M. Smith, for aid in the construction of the apparatus.

Reference

1. LÅNGSTROTH, G. O. and MCRAE, D. R. J. Optical Soc. Am. 28:440. 1938.

Canadian Journal of Research

Issued by THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA

VOL. 19, SEC. B.

JULY, 1941

NUMBER 7

THE EFFECT OF DISHWASHING COMPOUNDS ON ALUMINUM¹

BY J. F. J. THOMAS²

Abstract

Several proprietary dishwashing compounds, in $\frac{1}{2}\%$ solution, were found to appreciably attack commercial aluminum and aluminum utensils. Curves are shown illustrating also the corrosive effect on commercial aluminum ($2S\frac{1}{2}H$) of $\frac{1}{2}\%$ aqueous mixtures, in various proportions, of the salts usually present in such compounds. Sodium metasilicate was found to be a more efficient inhibitor than either trisodium phosphate or sodium pyrophosphate. Replacement of the soda ash by either trisodium phosphate or sodium pyrophosphate so as to give a final soda ash content of 40 to 45% was required before less sodium metasilicate than about 20% produced inhibition of the attack. The author concludes that the addition of about 25% sodium metasilicate to such proprietary compounds is advisable.

Proprietary compounds have been used for the washing of aluminum utensils. These compounds appear to be mixtures in various proportions of sodium carbonate, sodium metasilicate, trisodium phosphate, and sodium pyrophosphate. This investigation was made in order to ascertain the corrosive effect on aluminum of the several components usually present in such proprietary compounds.

Panels of ordinary commercial aluminum ($2S\frac{1}{2}H$) and of three brands of aluminum kitchen utensils were tested by total immersion in aqueous solutions of the compounds and of mixtures of the mentioned salts at $60 \pm 2^\circ C$. for one hour. The strength of the aqueous solutions was $\frac{1}{2}\%$ by weight of the compound, which is the strength commonly used in practice. Unless otherwise stated, the ratio of the area of exposed metal to the volume of the test solution was 2 sq. dm. per litre. All the panels, except those cut from the kitchen utensils, which were tested as received, were etched for two minutes in an aqueous 10% sodium hydroxide solution prior to testing. These conditions of test procedure were determined in preliminary work.

Results are shown in Figs. 1 to 9. In Fig. 1 are given some results obtained with the kitchen utensils, using proprietary compounds. The loss in weight of the panels is plotted against the time of exposure. Figs. 2 to 9 inclusive illustrate the corrosive attack of different mixtures of the salts on commercial aluminum. The abscissa shows the proportion by weight of each salt in the

¹ Manuscript received April 29, 1941.

Contribution from the Division of Chemistry, National Research Laboratories, Ottawa, Canada. Issued as N.R.C. No. 1003.

² Chemist.

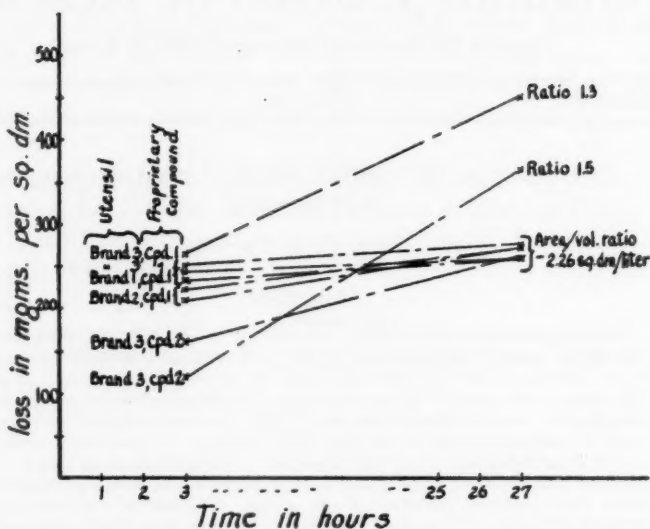


FIG. 1. The effect of dishwashing compounds on aluminum utensils.

1% solution. Many of the points plotted represent check results of four or five tests.

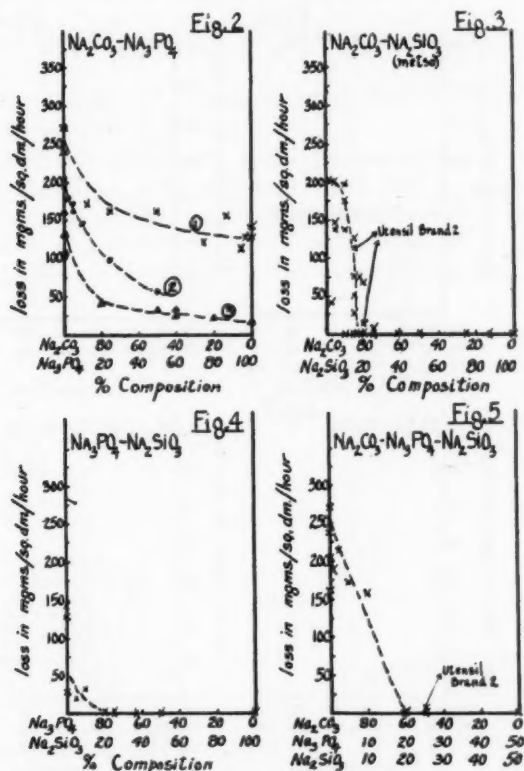
In Fig. 1 little difference in attack is found with the three different brands of utensils using the same proprietary compound. However, a change in the slope of the curve of weight-loss against time is found when using the same utensil but different proprietary compounds, although the total attack after considerable time has elapsed is approximately the same. The effect of a change in the ratio of the area of exposed metal to the volume of the solution is also shown; the slope of the curve changes. The total attack increases markedly with a decreasing ratio with both proprietary compounds.

The attack, with various mixtures of soda ash and trisodium phosphate (Fig. 2), shows that, in general, increasing percentages of trisodium phosphate typically decrease the attack by the soda ash.

Fig. 3 indicates the effect of increasing percentages of sodium metasilicate on the attack by soda ash. It will be noted that the attack diminishes very rapidly until at about 20% and greater proportions of sodium metasilicate the attack is practically zero. The results obtained with Brand 2 kitchen utensil also followed this general curve and also the curves in Figs. 5 and 6.

The attack with mixtures of trisodium phosphate and sodium metasilicate is found to be at no time appreciable (Fig. 4), but it is evident from Figs. 2, 3, and 4 that sodium metasilicate is a more efficient inhibitor than trisodium phosphate.

The effect of mixtures of soda ash, with various equal proportions of sodium metasilicate and trisodium phosphate added, is shown in Fig. 5. Again, 20%



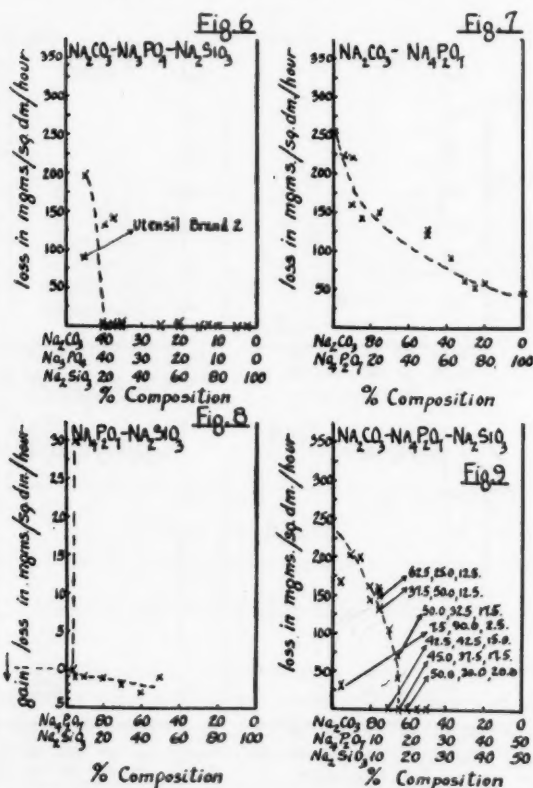
FIGS. 2 TO 5. Effect of 1% aqueous mixtures of salts on commercial aluminum. In Fig. 2 the three curves shown are the results obtained with three different sheets of commercial aluminum (2S $\frac{1}{2}$ H). The results in Figs. 3, 4, and 5 and those represented by Curve 1, Fig. 2, were obtained with panels cut from the same sheet of aluminum.

of sodium metasilicate is necessary for inhibition. Twenty per cent replacement of the soda ash by trisodium phosphate apparently has little effect.

Fig. 6 shows further results with different proportions of these salts. In these mixtures larger amounts of the soda ash are replaced by trisodium phosphate, but again it is found that 20% or more of the metasilicate is necessary to inhibit attack, despite the fact that the concentration of the aggressive soda ash is lowered to 40% of the mixture.

The inhibitive efficiency of sodium pyrophosphate is shown in Fig. 7. The curve is similar to that obtained with trisodium phosphate. Mixtures of sodium pyrophosphate and sodium metasilicate, containing very small percentages of metasilicate (Fig. 8), show no appreciable action on aluminum; in fact, a slight gain in weight was usually found.

The effect of various mixtures of soda ash, sodium pyrophosphate, and sodium metasilicate is shown in Fig. 9, which confirms the conclusion that not



FIGS. 6 TO 9. Effect of 4% aqueous mixtures of salts on commercial aluminum. These results and those represented by Curve 1, Fig. 2, were obtained with panels cut from the same sheet of aluminum. In Fig. 9, the inserted numbers, e.g., 62.5, 25.0, and 12.5, refer to the percentage composition of the test solution with which the indicated point was obtained, i.e., 62.5% sodium carbonate, 25.0% sodium pyrophosphate, and 12.5% sodium metasilicate.

less than 20% of the metasilicate is necessary to inhibit all attack. Results obtained with various odd mixtures of these salts are plotted, and it is seen that in general 20% of the metasilicate is necessary to inhibit attack except when the soda ash is replaced by pyrophosphate until only about 40 to 45% of the soda ash remains.

Summary

It is indicated that several of the proprietary compounds tested showed appreciable attack on kitchen utensils in short periods of time under the mentioned test conditions. These test conditions were found to give fairly reproducible results.

Trisodium phosphate, sodium pyrophosphate, and sodium metasilicate were all inhibitors of attack on aluminum by sodium carbonate solution, the metasilicate being more efficient than the phosphates.

It was found that discoloration of the panels gave no indication of the degree of attack.

Different sheets of the $2S\frac{1}{2}H$ aluminum gave slightly different weight-losses under otherwise constant conditions.

Since in the curves of Figs. 3, 5, and 9 the rate of change in loss in weight is greatest in the range of substantially 15 to 20% of sodium metasilicate and since amounts of 25% gave practically no weight-loss, it appears logical to conclude that in all proprietary washing compounds of the type mentioned for aluminum a sodium metasilicate content greater than 20% is advisable.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES SEMICARBAZIDES δ-SUBSTITUÉES¹

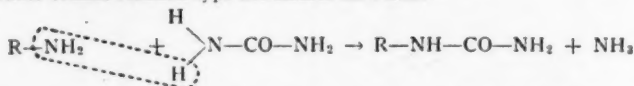
I. SYNTHÈSE DE QUELQUES DÉRIVÉS

PAR ROGER BARRÉ² ET LUCIEN PICHÉ³

Sommaire

Afin d'étudier l'influence des substitutions aromatiques sur la réactivité de la semicarbazide avec les aldéhydes et les cétones et sur les propriétés des semicarbazones correspondantes, nous avons préparé quelques semicarbazides δ-substitués. Connaissant l'insolubilisation qui résulte généralement de la nitration des hydrazones, des osazones et des semicarbazones elles-mêmes, nous avons surtout préparé des dérivés nitrés de la phényl-4-semicarbazide: *p*-nitro-phényl, 2,4-dinitrophényl, *p*-nitrobenzyl et *p*-nitroxényl-4-semicarbazides.

Nous donnons présentement une description de la synthèse de ces dérivés et nous y joignons une discussion du mécanisme probable de formation des semicarbazides δ-substitués. En nous basant sur les données de la théorie des capacités affinitaires, telles qu'énoncées par Meerwein et précisées par Tiffeneau, nous avons interprété les rendements que nous avons obtenus dans nos synthèses ainsi que ceux qui ont été rapportés par d'autres auteurs. Ces rendements sont en accord constant avec la classification usuelle des radicaux organiques par ordre de capacités affinitaires croissantes, et ils nous amènent à proposer l'équation suivante comme réaction type des amines sur l'urée:—



Cette équation s'applique aussi à la réaction des amines sur l'acétone-semicarbazone ainsi qu'à la réaction de l'hydrazine sur les urées substituées. L'ammoniac libéré au cours de la condensation proviendrait par conséquent de l'amine; il n'est donc pas fourni par voie d'isomérisation préalable de l'urée, comme le veulent les interprétations actuelles de ces réactions.

La théorie dite du "réarrangement" de l'urée et des urées substituées ne rend pas compte des rendements anormaux que nous avons parfois obtenus et qui ont été observés par ceux même qui proposent cette interprétation. Au contraire, l'équation que nous proposons en nous basant sur la théorie des capacités affinitaires, fournit une interprétation générale, conforme aux faits observés et ne donnant lieu à aucune exception.

Introduction

En prévision de l'application d'un dérivé de la semicarbazide à des essais de précipitation quantitative du glucose, nous avons voulu étudier l'influence des substitutions aromatiques sur la réactivité de la semicarbazide et sur les propriétés des semicarbazones correspondantes.

Nous avons préféré préparer les dérivés de la position δ (ou 4) de la semicarbazide: $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ar}$ de préférence aux dérivés des autres positions parce qu'ils conviennent particulièrement bien à l'étude que nous

¹ Manuscrit original reçu le 10 avril 1941, et sous forme révisée le 17 mai 1941.

Contribution de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, Université de Montréal, Montréal, Qué.

² Professeur titulaire de Chimie organique.

³ Chargé de cours en Chimie générale. Boursier du Conseil National de Recherches (Bursary 1936-37; Studentship 1937-38).

nous proposons: en effet, c'est par l'intermédiaire des hydrogènes du groupement aminé α que la semicarbazide fournit, avec les aldéhydes et les cétones, les semicarbazones si précieuses en analyse organique parce qu'elles se forment facilement, sont peu solubles, bien cristallisées et parce qu'elles sont facilement hydrolysables. Or non seulement la substitution sur la position δ conserve-t-elle cette aptitude réactionnelle du groupe α , mais il nous a semblé qu'elle pouvait permettre de l'amplifier très avantageusement.

Guidés par les notions de capacités affinitaires variables des radicaux organiques et de distribution alternée des forces d'attache entre les éléments d'une chaîne carbonée, nous avons cherché à amplifier ces caractères de la position α par des substitutions aromatiques, tout en apportant par des groupes secondaires de substitution (particulièrement des groupes NO_2), des particularités intéressantes au point de vue analytique: insolubilité des semicarbazones, élévation de leurs points de fusion, etc.

Le mécanisme de l'alternance des forces d'attache, auquel nous venons de faire allusion, est celui que suppose la théorie des relations interatomiques basées sur les capacités affinitaires variables des radicaux organiques; ce mode de représentation des formules organiques permet, surtout sous la forme généralisée que lui ont donnée Meerwein, Swarts (14), Tiffeneau et Orékhoff (16, 17), de prévoir le sens d'un grand nombre de réactions, de modifier le rendement de certaines autres et même, dans plusieurs cas, d'expliquer des réactions qui pourraient sans elle paraître anormales. Nous aurons recours à ce procédé non seulement pour tenter d'expliquer le mécanisme des réactions de synthèse des semicarbazides, mais pour interpréter aussi l'influence des substitutions organiques sur leur réactivité.

Or les dérivés nitrés de la phényl-4-semicarbazide sont encore peu connus; nous avons ainsi synthétisé quelques semicarbazides δ -substitués qui n'étaient pas jusqu'ici connues; ces synthèses feront le sujet de la première partie de notre communication; nous y joindrons une discussion du mécanisme probable de formation des semicarbazides δ -substitués, discussion basée sur le rendement des synthèses que nous avons réalisées ou sur les résultats obtenus par d'autres auteurs.

Partie expérimentale

1. PRÉPARATION DE LA *p*-NITROPHÉNYL-4-SEMICARBAZIDE

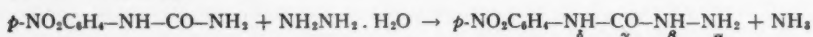
Trois procédés nous ont fourni ce dérivé de la semicarbazide que Wheeler et Walker (22) ont déjà tenté en vain de préparer:

A. Par condensation de *p*-nitrophénylurée avec l'hydrazine

Ce procédé suppose, comme phase préliminaire, la préparation de *p*-nitrophénylurée, déjà décrite par Pierron (10), mais que Wheeler et Walker n'ont pas pu obtenir; nous avons nous-mêmes connu des échecs répétés en tâchant de l'obtenir par application des principes de substitution de l'urée par les amines, principes qui ont été énoncés par Davis, Blanchard et Underwood (3, 4).

C'est la méthode mise au point et décrite par Shriner, Horne et Cox (7, 13), modification de la méthode originale de Vittenet (19), qui nous a permis d'obtenir la *p*-nitrophénylurée. On traite la *p*-nitraniline, en solution dans l'acétate d'éthyle, par un excès de phosgène; on obtient ainsi l'isocyanate de *p*-nitrophényle. La solution d'isocyanate de *p*-nitrophényle dans le tétrachlorure de carbone est ensuite saturée par un courant lent de gaz ammoniac sec; ce procédé avait fourni à Swartz (15) les phényl et *o*-nitrophénylurées. L'isocyanate absorbe rapidement l'ammoniac et fournit un abondant précipité de *p*-nitrophénylurée à peine colorée en jaune et fondant à 242°C.*. Le rendement de cette opération est absolument quantitatif et le produit très pur n'exige pas de recristallisation.

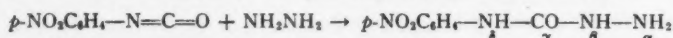
On est conduit sans autre intermédiaire à la *p*-nitrophényl-4-semicarbazide par condensation de la *p*-nitrophénylurée avec l'hydrate d'hydrazine en solution alcoolique:



A cette fin, 30 g. de *p*-nitrophénylurée dissous dans 200 cm.³ d'alcool absolu bouillant, sont additionnés de 60 cm.³ d'une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine à 50% (soit un excès égal à quatre équivalents moléculaires). Le mélange a été mis à bouillir sous un réfrigérant à reflux pendant environ 50 h., puis versé dans l'eau froide, de façon à provoquer la précipitation de la *p*-nitrophényl-4-semicarbazide produite; la *p*-nitrophénylurée non transformée s'y joint. Ce mélange urée-semicarbazide est dissous dans le volume minimum d'alcool bouillant (20 cm.³ par gramme), puis additionné d'acide chlorhydrique concentré; par refroidissement, le chlorhydrate de *p*-nitrophényl-4-semicarbazide précipite en masse feutrée jaune pâle; une recristallisation dans l'alcool le fournit sous forme d'aiguilles presque incolores, fondant avec décomposition à 265°C. Cette condensation fournit 26.1 g. de chlorhydrate, soit 67% du rendement théorique. La *p*-nitrophénylurée est facile à récupérer et à mettre en œuvre à nouveau.

B. Par condensation directe d'isocyanate avec l'hydrazine

Nous avons étudié l'action de l'hydrazine sur l'isocyanate de *p*-nitrophényle, en vue de l'obtention directe de la *p*-nitrophényl-4-semicarbazide:



Le procédé ne doit évidemment mettre en œuvre que des produits anhydres, car l'eau transforme près de vingt fois son poids d'isocyanate en bis-*p*-nitrophénylurée symétrique. Mais la préparation d'hydrazine anhydre donne lieu à de sérieuses difficultés techniques, ce qui nous a obligés à lui substituer un de ses sels. De tous les sels d'hydrazine que nous avons examinés, l'acétate basique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH}_2\text{NH}_2$, est celui qui nous a semblé le mieux convenir à cette fin, quoiqu'il soit très déliquescent.

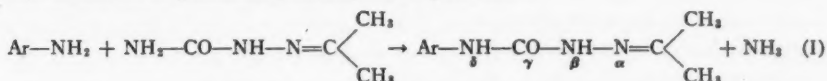
* Points de fusion déterminés par la méthode Maquenne, sans correction.

La condensation de ce sel avec l'isocyanate de *p*-nitrophényle a été réalisée en dissolvant 1.2 g. d'isocyanate dans l'éther de pétrole et en y ajoutant peu à peu une solution de 0.67 g. d'acétate d'hydrazine dans l'acétone. Par suite de la présence d'acétone dans le milieu, il y a condensation simultanée qui conduit à l'acétone-semicarbazone correspondante. On obtient un produit très impur, contenant une proportion parfois considérable de bis-*p*-nitrophénylurée symétrique; une recristallisation dans l'acétone conduit cependant à un produit presque incolore, qui sublime sans fondre sur le bloc Maquenne au-dessus de 220° C. Le rendement d'acétone-*p*-nitrophényl-4-semicarbazone recristallisée a été de 0.70 g., soit 45% du rendement théorique.

Si ce procédé présente un certain intérêt théorique, il ne peut pas être considéré comme procédé de préparation des semicarbazides δ -substitués, à cause des difficultés que présentent la préparation et la manipulation des sels d'hydrazine; leur avidité pour l'eau est telle qu'il est pratiquement impossible de les isoler à l'état anhydre; certains essais n'ont ainsi fourni que de la bis-*p*-nitrophénylurée symétrique.

C. Par condensation de *p*-nitraniline avec l'acétone-semicarbazone

La condensation des amines avec l'acétone-semicarbazone, procédé qui a été mis au point par Borsche (2) et perfectionné par Wilson, Hopper et Crawford (6, 23, 24), fournit généralement un bon rendement d'acétone-semicarbazone correspondante, substituée en position δ :



Nous avons tenté d'appliquer cette réaction à la préparation de la *p*-nitrophényl-4-semicarbazide, en dépit de l'inertie dont la *p*-nitraniline a précédemment fait preuve vis-à-vis de l'urée.

Les meilleurs résultats ont été fournis par cette réaction conduite en solution dans le xylène; nous avons dissous 5 g. de *p*-nitraniline et 5 g. d'acétone-semicarbazone dans 250 cm.³ de xylène et mis le mélange à refluer pendant au moins six heures, période pendant laquelle il y a dégagement de gaz ammoniac. Par refroidissement, une masse jaunâtre cristalline précipite; elle est reprise par l'éther qui dissout la *p*-nitraniline non transformée et par l'eau chaude qui extrait l'excès d'acétone-semicarbazone. Le résidu dissous dans l'alcool bouillant et traité par l'acide chlorhydrique, fournit le chlorhydrate de *p*-nitrophényl-4-semicarbazide. Rendement: 1.55 g. de chlorhydrate, soit 18% du rendement théorique.

Description de la *p*-nitrophényl-4-semicarbazide et de ses dérivés

La *p*-nitrophényl-4-semicarbazide libre est une substance cristalline à peine colorée en jaune lorsqu'elle est pure; elle est soluble dans l'alcool et l'eau bouillante, mais elle est très peu soluble dans l'eau froide. Purifiée par précipitation à l'état d'acétone-semicarbazone et hydrolyse subséquente, elle fond avec décomposition à 191° C.

Son chlorhydrate s'obtient facilement par addition d'acide chlorhydrique concentré à la solution alcoolique chaude de la base; il cristallise lentement en belles aiguilles blanches jaunissant progressivement à l'air. Il fond sur le bloc Maquenne à 265° C.; il est soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante l'hydrolyse rapidement.

L'acétone-*p*-nitrophényl-4-semicarbazone se présente sous forme d'aiguilles feutrées très blanches qui subliment entre 220° et 264° C.; à cette température, il y a fusion instantanée avec décomposition. Son hydrolyse est obtenue par ébullition de sa solution alcoolique en présence d'acide chlorhydrique. N, calculé, 23.73%. N, trouvé, 23.91%.

La glucose-*p*-nitrophényl-4-semicarbazone s'obtient facilement en faisant bouillir pendant quelques minutes la solution alcoolique de *p*-nitrophényl-4-semicarbazide additionnée de la quantité théorique de glucose en solution aqueuse concentrée. Par refroidissement, de belles aiguilles très blanches se forment lentement; cette semicarbazone fond vers 192° à 193° C. lorsqu'elle est bien sèche.

2. PRÉPARATION DE LA *p*-NITROBENZYL-4-SEMICARBAZIDE

Nous avons obtenu ce dérivé de la semicarbazide en appliquant à la *p*-nitrobenzylamine le procédé de condensation avec l'acétone-semicarbazone; ce procédé de Borsche (2) fournit un rendement très satisfaisant de benzyl-4-semicarbazide. La *p*-nitrobenzylamine nécessaire à cette fin a été préparée par transformation du chlorure de *p*-nitrobenzyle en dérivé de la phthalimide puis hydrolyse, procédé décrit par Ing et Manske (8).

On décompose d'abord le chlorhydrate de *p*-nitrobenzylamine, en solution aqueuse (0.2 g.) par la soude normale et on extrait rapidement par l'éther l'amine ainsi libérée; cette solution est alors ajoutée à 50 cm.³ de xylène contenant déjà en solution 0.9 g. d'acétone-semicarbazone simple; l'élimination de l'éther par distillation conduit rapidement à la température d'ébullition du xylène (132° C.) et il se produit à ce point un abondant dégagement d'ammoniac. Après avoir fait refluer le mélange pendant trois heures, le xylène fournit par refroidissement une masse cristalline blanche; c'est l'acétone-semicarbazone *p*-nitrobenzylée brute; les 1.8 g. de produit obtenu représentent 83% du rendement théorique.

Cette semicarbazone conduit, par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique, au chlorhydrate de *p*-nitrobenzyl-4-semicarbazide, fines aiguilles très blanches, fondant de 195° à 197° C.

Description de la p-nitrobenzyl-4-semicarbazide et de ses dérivés

La *p*-nitrobenzyl-4-semicarbazide obtenue par décomposition du chlorhydrate en solution aqueuse, par la soude diluée, fournit une poudre blanche fondant à 164° C.

Le chlorhydrate, tel qu'il vient d'être décrit, est très soluble dans l'eau et fond de 195° à 197° (déc.).

L'acétone-semicarbazone, recristallisée dans l'alcool, fond à 162°; c'est une poudre blanche amorphe, peu soluble dans l'eau. N, calculé, 22.40%. N, trouvé, 22.58%.

La glucose-*p*-nitrobenzyl-4-semicarbazone n'a pas pu être isolée à l'état pur; elle se présente sous forme de gelée difficile à purifier.

3. PRÉPARATION DE LA *p*-NITROXÉNYL-4-SEMICARBAZIDE

La *p*-nitroxényl-4-semicarbazide (*p*-nitro-*p*'-biphényl-4-semicarbazide) a été préparée par condensation de *p*-nitroxénylamine avec l'acétone-semicarbazone (équation I).

La *p*-nitroxénylamine a été préparée par nitration du diphenyle à l'état de 4,4'-dinitrodiphenyle par les méthodes combinées de Bell, Kenyon et Robinson (1) et de Guglielmelli et Franco (5) puis réduction sélective d'un seul groupe nitré par la méthode de Mascarelli et Gatti (9). Cette *p*-nitroxénylamine, recristallisée dans l'alcool, fond à 185° C.

Nous avons obtenu la *p*-nitroxényl-4-semicarbazide en dissolvant 14.5 g. de *p*-nitroxénylamine et 7.8 g. d'acétone-semicarbazone simple dans 100 cm.³ d'acétone; on ajoute à chaud, 350 cm.³ de xylène et on fait bouillir afin d'éliminer l'acétone; on continue ensuite l'ébullition sous réfrigérant à reflux pendant au moins cinq heures. Puis on distille jusqu'à volume final de 75 à 100 cm.³ et l'on porte à la glacière pendant 24 h.; la substance qui précipite est recueillie par filtration, broyée puis lavée à l'éther pour dissoudre l'amine non transformée et à l'eau chaude pour extraire l'acétone-semicarbazone qui n'a pas réagi. La masse est ensuite reprise par 150 cm.³ d'alcool chaud auquel on ajoute 25 cm.³ d'acide chlorhydrique concentré. Après dissolution, on laisse cristalliser; le chlorhydrate de *p*-nitroxényl-4-semicarbazide précipite lentement sous forme d'une poudre jaune pâle.

Description de la p-nitroxényl-4-semicarbazide et de ses dérivés

La *p*-nitroxényl-4-semicarbazide se présente sous forme d'une poudre amorphe jaune pâle, qui fond en se décomposant sur le bloc à 178° C. Elle est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool.

Son chlorhydrate, en paillettes jaunes, fond à 219°.

L'acétone-semicarbazone fond à 261°; elle est légèrement colorée en jaune. N, calculé, 17.95%. N, trouvé, 18.03%.

La glucose-semicarbazone s'obtient en faisant bouillir la solution aqueuse de la *p*-nitroxényl-4-semicarbazide, acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique, avec la quantité équimoléculaire de glucose. Elle cristallise difficilement et fond à 172° C.

4. PRÉPARATION DE LA 2,4-DINITROPHÉNYL-4'-SEMICARBAZIDE

Sah et Tao (12) ont déjà obtenu et décrit la 3,5-dinitrophényl-4-semicarbazide par un procédé qui diffère totalement des procédés ordinaires de préparation des semicarbazides δ -substitués; c'est d'ailleurs le seul dérivé

dinitré de la phénvl-4-semicarbazide qui ait jusqu'ici été préparé. Nous avons préparé la 2,4-dinitrophényl-4'-semicarbazide; il ne nous a pas été possible d'obtenir ce dérivé par l'une ou l'autre des deux méthodes ordinaires de synthèse des dérivés δ -substitués de la semicarbazide; en effet, non seulement retrouve-t-on dans la 2,4-dinitro-aniline l'inertie dont la *p*-nitraniline a fait preuve dans certaines de ses réactions, mais il semble qu'elle se soit amplifiée de façon très sensible.

Nous avons obtenu la 2,4-dinitrophényl-4'-semicarbazide par condensation d'une solution d'hydrate d'hydrazine avec l'urée correspondante, une fois que celle-ci eût été préparée par nitration de la phénylurée. La nitration des phényluréthanes méthylique et éthylique ayant fourni à Van Romburgh (18) des dérivés polynitrés dont une proportion importante de 2,4-dinitrophényluréthanes, Reudler (11) a repris cette réaction pour l'appliquer à la phénylurée. Ce procédé de Reudler nous a fourni la 2,4-dinitrophényl-nitroulée (p.f. 164° C.) que nous avons transformée en 2,4-dinitrophénylurée (p.f. 176°) par l'action prolongée d'un courant de gaz ammoniac sec.

L'urée substituée précédemment obtenue (5.0 g.), dissoute dans dix fois son poids d'alcool absolu et traitée par quatre équivalents moléculaires d'hydrate d'hydrazine (8 cm.³ sol. à 50%) fournit, après 48 h. de condensation sous réfrigérant à reflux, un rendement de 75% en 2,4-dinitrophényl-4'-semicarbazide.

Description de la 2,4-dinitrophényl-4'-semicarbazide et de ses dérivés

La 2,4-dinitrophényl-4'-semicarbazide, recristallisée dans l'alcool, est un corps jaune fondant à 178° C.

L'acétone-semicarbazone correspondante, de couleur jaune pâle, fond à 248°.

La condensation de ce dérivé avec le glucose n'a fourni que des produits mal définis.

Discussion

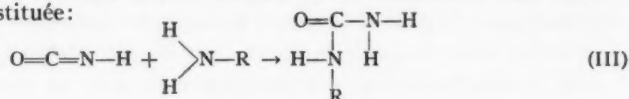
Le mécanisme des réactions de condensation de l'urée avec les amines a été l'objet de plusieurs tentatives d'interprétation. La théorie dite du "réarrangement" de l'urée, exposée par Walker et Hambly (20), puis confirmée par Werner et Fearon (21), est celle que l'on admet le plus généralement aujourd'hui: l'urée chauffée à sec à 160° C. ou en solution aqueuse à 100° se transforme partiellement en isocyanate d'ammonium. Inversement, dans les mêmes conditions, le cyanate d'ammonium serait lui-même transformé en urée; d'autre part, par hydrolyse, il serait susceptible de fournir de l'acide isocyanique et de l'ammoniac, ce qui conduit à représenter la transformation de l'urée en solution aqueuse bouillante par le double équilibre suivant:



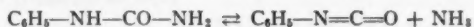
L'existence de ces transformations ne laisse aujourd'hui aucun doute, car elles ont reçu l'appui de vérifications expérimentales très démonstratives.

Davis, Blanchard et Underwood (3, 4) ont adopté cette théorie du réarrangement de l'urée pour rendre compte du mécanisme de formation des urées

substituées par réaction des amines sur l'urée; l'acide isocyanique naissant (équation II) fixerait immédiatement une molécule d'amine, par ouverture d'une valence de la double liaison de son azote, et il conduirait ainsi directement à l'urée substituée:



Si l'urée se trouve en présence d'un excès d'amine, la réaction conduit généralement à l'urée disubstituée symétrique. Davis et Blanchard donnent ici une extension importante à leur hypothèse originale en admettant que les dérivés de substitution de l'urée sont eux-mêmes isomérisés par ébullition de leurs solutions; ainsi la phénylurée serait transformée en isocyanate de phényle par la réaction réversible suivante:



La formation de diphenylurée symétrique en présence d'un excès d'amine s'expliquerait alors par un mécanisme analogue au précédent, c'est-à-dire, par ouverture d'une valence de la double liaison de l'isocyanate et fixation d'une seconde molécule d'amine.

Ce mode de représentation a le mérite de permettre des corrélations très avantageuses entre les réactions fournies par l'urée, la nitrourée, la thiourée et la guanidine; il se montre toutefois insuffisant devant un certain nombre de réactions, vraisemblablement identiques aux précédentes, mais qui conduisent à des résultats inattendus. Ainsi, Davis et Underwood (4) notent avec perplexité que les amines secondaires ne se condensent pas avec l'urée:

"We have heated urea with diphenylamine and with ethylaniline, but have found no evidence that any reaction took place—a fact which may perhaps be due to the inactivity of the hydrogen atoms in these substances . . ."

Nous avons nous-mêmes déjà indiqué (page 159) jusqu'à quel point la *p*-nitraniline est inerte lorsqu'on tente de la condenser avec l'urée pour l'obtention de la *p*-nitrophénylurée; pourtant, dans les mêmes conditions l'aniline, de structure très voisine, donne un excellent rendement de phénylurée. Bien plus, le nombre des amines aromatiques ou aliphatiques qui donnent cette réaction est si grand que le procédé est considéré comme méthode générale de préparation des urées monosubstituées.

Nous allons tenter de démontrer que la théorie des capacités affinitaires rend non seulement compte de ces observations, mais qu'elle permet d'établir une relation très étroite entre les rendements obtenus au cours des synthèses d'urées substituées et les capacités affinitaires des radicaux organiques combinés à l'urée. Elle conduit ainsi à une interprétation plus générale, plus conforme aux faits observés, des réactions de synthèse des semicarbazides δ -substitués.

La théorie des capacités affinitaires variables des radicaux organiques offre un mode relativement nouveau de représentation des formules chimiques qui n'a évidemment pas encore pris une forme définitive à cause de la nature

ces hydrogènes sont plus fortement liés; le tableau I de classification des amines par ordre de réactivité vis-à-vis de l'urée le montre suffisamment: les liaisons entre groupes d'atomes ont été représentées suivant les règles de la périodicité des valences, de façon à illustrer la force d'attache des hydrogènes aminés dans chacune des amines.

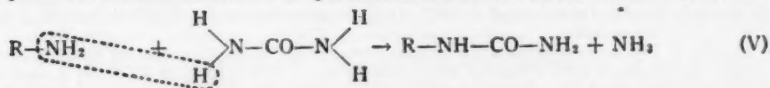
TABLEAU I

Amine	Rendement d'urée substituée	Préparation
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{---N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 0% de <i>p</i> -nitrophénylurée	Synth. 1, A.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} \cdots \text{H}$	\rightarrow 0% de diphénylurée asym.	D. et B. (3)
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N} \cdots \text{H}$	\rightarrow 0% de méthyl-phénylurée	(*)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 26% de monophénylurée. 90% de diphénylurée sym.	D. et B. (3)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 97% de benzylurée.	D. et B. (3)

(*) En changeant entièrement les conditions ordinaires de condensation, par addition d'acide chlorhydrique au mélange, les auteurs cités (4) ont obtenu de très faibles rendements de méthyl-phénylurée asymétrique.

Les deux cas extrêmes, représentés par les rendements obtenus en condensant la *p*-nitraniline et la benzylamine avec l'urée constituent une démonstration excellente de l'indépendance de cette réaction vis-à-vis des hydrogènes de l'amine; la *p*-nitraniline, dans laquelle ils sont très peu liés, a obstinément refusé de fournir la moindre trace de *p*-nitrophénylurée. Au contraire, la benzylamine dont les hydrogènes sont fortement liés, fournit un rendement théorique de benzylurée.

On observe, par conséquent, que les rendements augmentent à mesure que la capacité affinitaire du groupe aminé diminue. La formation des urées substituées est donc facilitée par la mobilité du groupe aminé, qui fournit l'ammoniac dégagé au cours de la condensation; ceci nous amène à proposer l'équation suivante comme interprétation de la réaction des amines sur l'urée:



La condensation de l'urée avec une amine s'effectuerait par l'union du groupe —NH_2 de l'amine à l'un des hydrogènes de l'urée, le radical aromatique de l'amine se substituant à cet hydrogène; ce mode de représentation permet d'établir une relation très régulière entre les rendements obtenus et la force d'attache de chacun des groupements aminés; il explique aussi le fait que les amines secondaires soient incapables de donner cette réaction, comme le rapportent Davis et Blanchard, ou qu'ils la donnent avec difficulté.

(b) Condensation de l'hydrazine avec les urées substituées

Les réactions de condensation des amines avec l'urée sont donc fidèlement interprétées sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours au phénomène accessoire d'isomérisation de l'urée. Cette conclusion est corroborée par la réaction de condensation de l'hydrazine avec les urées substituées, pour la préparation des semicarbazides correspondantes. Ici encore, comme le tableau II permet d'en rendre compte, l'influence des radicaux aromatiques se fait sentir dans le sens de leurs capacités affinitaires respectives, car les rendements obtenus sont d'autant plus faibles que les hydrogènes terminaux des urées substituées sont plus fortement retenus:

TABLEAU II

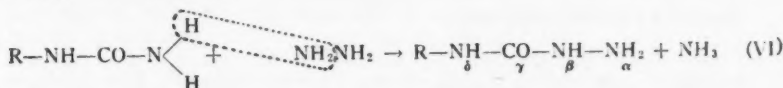
Urée substituée	Rendement de semicarbazide	Préparation
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—NH—CO—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	→ 0% benzyl-4-semicarbazide	(*)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CO—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	→ 55% phényl-4-semicarbazide	(**)
$p\text{—BrC}_6\text{H}_4\text{—NH—CO—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	→ 59% <i>p</i> -bromophényl-4-s.c.	(***)
$p\text{—NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—CO—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	→ 67% <i>p</i> -nitrophényl-4-s.c.	Synth. 1, A
$\begin{array}{l} (2)\text{NO}_2 \\ (4)\text{NO}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{—NH—CO—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	→ 75% dinitrophényl-4-s.c.	Synth. 4

(*) À la solution de 5 g. de benzylurée dans 50 cm.³ d'alcool absolu, on a ajouté 12 cm.³ de solution aqueuse à 50% d'hydrate d'hydrazine, soit au-delà de trois équivalents moléculaires; après une ébullition de 70 h., tout indiquait encore l'absence complète de benzyl-4-semicarbazide dans cette solution.

(**) Rendement obtenu en faisant refluer pendant 12 h. un mélange de 34 g. de phénylurée et de 40 cm.³ d'hydrate d'hydrazine à 50%; 31 g. de chlorhydrate de phényl-4-semicarbazide (p.f. 215° C.) ont été recueillis.

(***) 8.1 g. de bromophénylurée dissous dans 45 cm.³ d'alcool absolu ont été additionnés de 11 cm.³ de solution à 50% d'hydrate d'hydrazine et mis à refluer pendant 48 h.; on a ainsi obtenu 5.9 g. de chlorhydrate de *p*-bromophényl-4-semicarbazide, soit 59% du rendement théorique.

Il faut admettre, comme précédemment, que l'ammoniac qui est éliminé au cours de la réaction ne provient pas uniquement de l'isomérisation de l'urée, comme le voudrait l'hypothèse de Davis, Underwood et Blanchard, mais en grande partie de l'hydrazine:



(c) Condensations d'amines avec l'acétone-semicarbazone

On observe également cette correspondance régulière entre les rendements fournis par condensation d'amines avec l'acétone-semicarbazone et la classification des radicaux par ordre de capacités affinitaires:

TABLEAU III

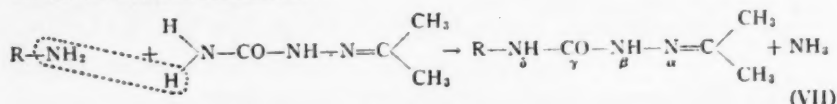
Amines	Pour cent d'acétone-semicarbazones	Préparation
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 83% <i>p</i> -nitrobenzyl-4-s.c.	Synth. 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 74% benzyl-4-semicarbazone	(*)
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 66% <i>p</i> -xényl-4-semicarbazone	(**)
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 26% <i>p</i> -bromophényl-4-s.c.	(***)
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	\rightarrow 18% <i>p</i> -nitrophényl-4-s.c.	Synth. 1, C.
$\begin{array}{c} (2)\text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \\ \diagup \\ (4)\text{NO}_2 \end{array}$	\rightarrow 0% 2, 4-dinitrophényl-4-s.c.	Synth. 4.

(*) 10 g. de benzylamine et 10 g. d'acétone-semicarbazone sont fondus à 130° C. et maintenus à cette température pendant 30 min. Par précipitation du produit dans l'eau froide, on recueille 14.4 g. d'acétone-benzyl-4-semicarbazone, soit 74% du rendement théorique.

(**) 2 g. d'acétone-semicarbazone en solution dans 40 cm.³ de xylène sont additionnés de 3.25 g. de *p*-xénylamine; après condensation pendant quatre heures puis hydrolyse chlorhydrique, on obtient 3.38 g. de chlorhydrate, soit 66% du rendement théorique.

(***) 3.54 g. de *p*-bromoaniline et 2.3 g. d'acétone-semicarbazone ont été mis à condenser pendant 12 h. dans 100 cm.³ de xylène; on obtient, après hydrolyse 1.38 g. de semicarbazide, soit 26% du rendement théorique.

Ici encore, les groupements aminés par leur rigidité d'attache sont responsables des rendements observés; en somme, le mécanisme de la condensation est le même que celui auquel nous avons conclu dans les réactions précédentes, c'est-à-dire, que c'est toujours le groupement fonctionnel de l'amine qui est éliminé à l'état d'ammoniac:



Conclusions

Si l'on admet le principe initial de la valeur relative des radicaux organiques au point de vue des capacités affinitaires, on est conduit aux conclusions suivantes, dans l'étude des réactions de synthèse des semicarbazides δ -substituées:

1. Les rendements obtenus au cours de la réaction de condensation de l'urée et de l'acétone-semicarbazone avec les amines ou celle des urées substituées avec l'hydrazine sont conformes aux tableaux de classification des radicaux organiques par ordre de capacités affinitaires.

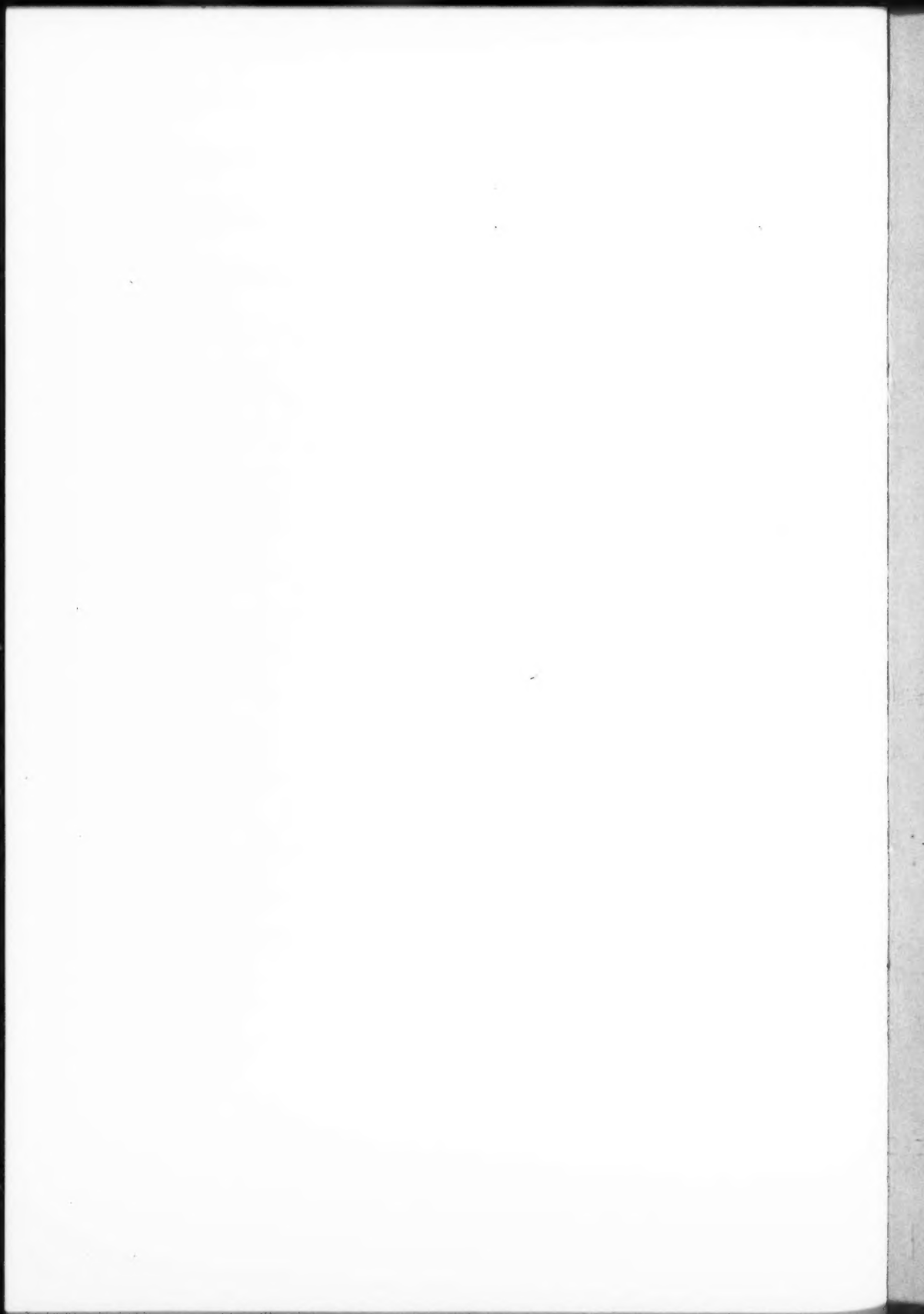
2. L'alternance des forces d'attache entre les éléments d'une chaîne organique conduit à admettre que le mécanisme de toutes ces réactions est le même, à savoir: élimination du groupement fonctionnel de l'amine à l'état d'ammoniac et union du reste aryle ou alcoyle avec l'amide (équations V, VI et VII).

3. La théorie du "réarrangement" de l'urée en isocyanate d'ammonium et l'hypothèse de l'isomérisation des urées substituées en isocyanates correspondants se montrent insuffisantes pour interpréter un bon nombre de ces réactions, et elles entrent même en conflit avec les rendements observés. Nous en déduisons que l'isomérisation de l'urée et des urées substituées est un phénomène accessoire, dont l'existence est bien démontrée, mais qui ne s'applique pas aux réactions de synthèse des semicarbazides.

Bibliographie

1. BELL, F., KENYON, J., et ROBINSON, P. H. J. Chem. Soc. 129 : 1239-1247. 1926.
2. BORSCHKE, W. Ber. 38 : 831-837. 1905.
3. DAVIS, T. L. et BLANCHARD, K. C. J. Am. Chem. Soc. 45 : 1816-1820. 1923.
4. DAVIS, T. L. et UNDERWOOD, H. W. JR. J. Am. Chem. Soc. 44 : 2595-2604. 1922.
5. GUGLIEMELLI, L. C. et FRANCO, M. R. Anales asoc. quim. argentina, 17 : 340-351. 1929.
6. HOPPER, I. V. J. Roy. Tech. Coll. Glasgow, No. 4 : 48-57. 1927.
7. HORNE, W. H. et COX, R. F. B. J. Am. Chem. Soc. 53 : 3186. 1931.
8. ING, H. R. et MANSKE, R. H. F. J. Chem. Soc. 129 : 2348-2351. 1926.
9. MASCARELLI, L. et GATTI, D. Atti accad. Lincei (Ser. 6), 10 : 441-446. 1929.
10. PIERRON, P. Bull. soc. chim. Mém. (Sér. 3) 33 : 69-74. 1905.
11. REUDLER, J. F. L. Rec. trav. chim. 33 : 35-84. 1914.
12. SAH, P. P. T. et TAO, P.-C. J. Chinese Chem. Soc. 4 : 506-512. 1936.
13. SHRINER, R. L. et COX, R. F. B. J. Am. Chem. Soc. 53 : 1601-1605. 1931.
14. SWARTS, F. Inst. intern. chim. Solvay, Conseil chim., 2ième Conseil, 199-236. 1926.

15. SWARTZ, S. E. *Am. Chem. J.* 19(4) : 295-319. 1897.
16. TIFFENEAU, M. *Bull. soc. chim. Mém. (Sér. 4)* 49 : 1595-1605. 1931.
17. TIFFENEAU, M. et ORÉKHOFF, A. *Inst. intern. chim. Solvay, Conseil chim., 2ième Conseil*, 247-321. 1926.
18. VAN ROMBURGH, P. *Rec. trav. chim.* 10 : 135-143. 1891.
19. VITTENET, H. *Bull. soc. chim. Mém. (Sér. 3)* 21 : 586-593. 1899.
20. WALKER, J. et HAMBLY, F. J. *J. Chem. Soc.* 67 : 746-767. 1895.
21. WERNER, E. A. et FEARON, W. R. *J. Chem. Soc.* 117 : 1356-1362. 1920.
22. WHEELER, A. S. et WALKER, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* 47 : 2792-2796. 1925.
23. WILSON, F. J. et CRAWFORD, A. B. *J. Chem. Soc.* 127 : 103-109. 1925.
24. WILSON, F. J., HOPPER, I. V., et CRAWFORD, A. B. *J. Chem. Soc.* 121 : 866-870. 1922.



CANADIAN JOURNAL OF RESEARCH

Notes on the Preparation of Copy

General:—Manuscripts should be typewritten, double spaced, and the original and one copy submitted. Style, arrangement, spelling, and abbreviations should conform to the usage of this Journal. Names of all simple compounds, rather than their formulae, should be used in the text. Greek letters or unusual signs should be written plainly or explained by marginal notes. Superscripts and subscripts must be legible and carefully placed. Manuscripts should be carefully checked before being submitted, to reduce the need for changes after the type has been set. All pages should be numbered.

Abstract:—An abstract of not more than about 200 words, indicating the scope of the work and the principal findings, is required.

Illustrations:—Drawings should be carefully made with India ink on white drawing paper, blue tracing linen, or co-ordinate paper ruled in blue only. Paper ruled in green, yellow, or red should not be used. The principal co-ordinate lines should be ruled in India ink and all lines should be of sufficient thickness to reproduce well. Lettering and numerals should be of such size that they will not be less than one millimetre in height when reproduced in a cut three inches wide. If means for neat lettering are not available, lettering should be indicated in pencil only. All experimental points should be carefully drawn with instruments.

Illustrations need not be more than two or three times the size of the desired reproduction, but the ratio of height to width should conform with that of the type page. Small photographs should be mounted on cardboard and those to be reproduced in groups should be so arranged and mounted. The author's name, title of paper, and figure number should be written on the back of each illustration. Captions should not be written on the illustrations, but typed on a separate page of the manuscript.

Tables:—Titles should be given for all tables, which should be numbered in Roman numerals. Column heads should be brief and textual matter in tables confined to a minimum.

References should be listed alphabetically by authors' names, numbered in that order, and placed at the end of the paper. The form of literature citation should be that used in this Journal and titles of papers should not be given. All citations should be checked with the original articles.

The *Canadian Journal of Research* conforms in general with the practice outlined in the *Canadian Government Editorial Style Manual*, published by the Department of Public Printing and Stationery, Ottawa.

